

短報

食品添加物製剤中の単糖類および二糖類の分析

山田利治

Determination of monosaccharides and disaccharides in food additive preparations

Toshiharu YAMADA

はじめに

食品添加物製剤は添加物单品ではなく、2種類以上の添加物を配合したり、水や食品素材で希釈したりして食品加工の際に使用しやすくしたものもいい、食品衛生法では成分の名称や配合割合などの表示が義務付けられている。しかし、確立された分析法がなく成分の含量許容範囲も定められていない。そこで、製剤が表示通りに正しく配合されているかどうか確認、分析する必要がある。製剤には多種類の成分が配合されているため、適切な前処理、抽出溶媒の選択、共存物質の影響、モデルサンプルによる回収率などについて検討し、分析法を確立することが大切である¹⁻³⁾。前報⁴⁾に引き続き、今回は糖製剤中の単糖類、二糖類を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて分析する方法を検討したので報告する。

実験方法

1 試料

県内製造所より入手した製剤を使用した。

2 試薬及び標準溶液

フルクトース(Fru)、グルコース(Glu)、スクロース(Suc)、ラクトース(Lac)、マルトース(Mal)は和光純薬製特級品を、ペクチン、カラギナン、カロブビーンガム(ローカストビーンガム)はSigma社製を、アセトニトリルは和光純薬製HPLC用をもちいた。

混合標準原液：Fru, Glu, Suc, Mal および Lac の各50mgを正確に量り、全ての糖を水に溶解し、正確に50mL(各1000μg/mL)とし、混合標準原液とした。

混合標準溶液：混合標準原液 5mLをとり、アセトニトリル 5mLを加えて混合標準溶液(各500μg/mL)を作製した。

3 HPLC 装置および測定条件

装置：HITACHI L-6000型ポンプ、L-3350 RI検出器、L5030カラムオーブン、D-2520クロマトデータ処理装置。カラム：Asahipak NH2P-50 4E(4.6mmID×250mm)昭和電工製、カラム温度：30°C、移動相：アセトニトリル・水(75:25)、流速 0.7mL/min、注入量：20μL。

4 試験溶液の調製

試料 0.2gを精秤し、約30mLの水をいれた50mLのメスフラスコ中に少量づつ攪拌しながら加えて溶解し、水を加えて50mLとする。0.45μmのミリポアフィルターでろ過した後、この1mLをとり、水1mLおよびアセトニトリル2mLを加えて(4倍希釈)試験溶液とした。

結果及び考察

1 抽出法の検討

3種類の糖製剤の表示内容を表1に示した。

表1 糖製剤の組成表示

製剤235	
ペクチン	65%
クエン酸(無水)	13%
食品素材(グラニュー糖)	22%
	100%

製剤236	
カラギナン(A)	17.5%
カラギナン(B)	17.5%
カロブビーンガム	36.0%
クエン酸三ナトリウム	8.0%
食品素材(乳糖)	21.0%
	100.0%

製剤245	
炭酸ナトリウム(無水)	20.0%
炭酸カリウム(無水)	10.0%
フマル酸	3.0%
カゼインナトリウム	0.5%
食品素材(糖)	66.5%
	100.0%

食品素材が糖類であるという内容にもとづいて、抽出には水を用いた方法を検討した。ペクチン、カラギナン等の多糖類を含む製剤は水を一度に加えると塊を生じ、目的成分が抽出されにくくなるため、試料を水に少量づつ攪拌しながら加えて溶解させ、水で一定量にした。濁りを生じたならば $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルターを通することで透明な抽出液が得られた。水を用いるだけの簡易な操作で抽出することが可能であった。

2 HPLC 条件の検討

糖類のHPLC分析にはカラムとしてアミノ基結合型(分配)が用いられており、各社から市販されている。本分析法では Asahipak NH2P-50 4E を選択し、各糖の分離能とカラム圧等を考慮して移動相はアセトニトリル・水(75 : 25)、カラム温度は 30°C 、流量は $0.7\text{mL}/\text{min}$ とした。

標準溶液および試験溶液を水溶液にして本条件下でHPLCに注入したとき、SucとLacのピークがそれぞれ割れる現象が生じたため、50%アセトニトリル溶液にしたところ単一のピークが得られた。

糖類の標準品クロマトグラムと製剤236のクロマトグラムを図1に示した。本条件下での保持時間は Fru 10.3分、Glu 13.1分、Suc 17.8分、Lac 20.1分、Mal 21.4

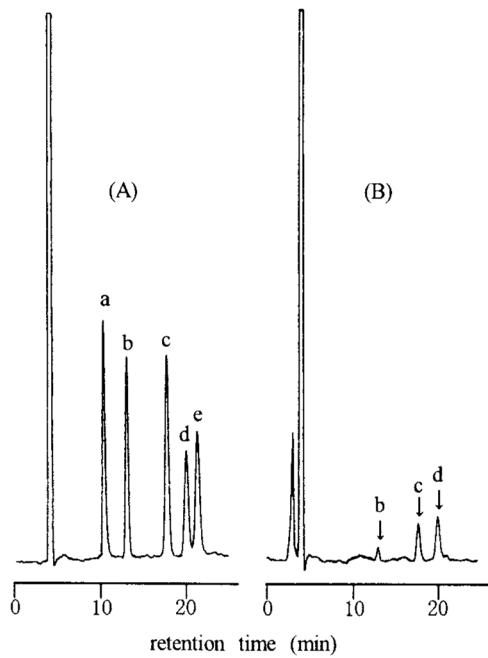


図1 糖類の標準溶液および製剤236のHPLCクロマトグラム

(A) 標準溶液($500\mu\text{g/mL}$)、(B) 製剤236試料溶液
a:フルクトース、b:グルコース、c:スクロース、
d:ラクトース、e:マルトース
HPLC条件:実験方法3に記載

分であった。各製剤はいずれも妨害となるピークは認められなかった。

3 検量線

混合標準溶液 0.2 , 0.4 , 0.8 , 2.0 および 4.0mL を正確にとり、それぞれに50%アセトニトリル溶液を加えて 4.0mL とし、HPLCに注入して得られたピーク面積により検量線を作成した。 25 ~ $500\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性を示した。

4 市販糖製剤の分析

検討した方法を用いて市販製剤を分析した結果を表2に示した。

表2 糖製剤中の糖類の分析結果

試料名	検出された糖(%)				
	フルクトース	グルコース	スクロース	ラクトース	マルトース
製剤235	ND	8.5 *	13.5	ND	ND
製剤236	ND	3.7 *	10.7 *	21.0	ND
製剤245	6.0 #	14.0 #	ND	26.5 #	ND

ND:不検出(2.5%以下)

*:表示のなかったもの

#:糖の固有名表示のなかったもの

試験結果より糖製剤の表示に問題のあることがわかつた。すなわち、製剤235からは表示がない Glu が検出され、製剤236からは Glu と Suc がそれぞれ検出された。また、製剤245は「食品素材(糖)」の表示のみで具体的な糖の名称の表示がなく、Fru, Glu, Lac の3種類が検出された。この原因を明らかにするため、製剤とともに製造所より同時に入手しておいた配合成分の添加物単品原料すべてについて、糖の分析を実施した。その結果、製剤235の場合はペクチン中から Glu 14.2%, 製剤236の場合はカラギナン(B)中から Glu 17.6%, カロブビーンガム中から Suc 25.5%が検出定量され、いずれも単品原料に由来することが明らかとなった。また、製剤245の「食品素材(糖)」の糖は Fru 8.2%, Glu 21.2%, Lac 41.0%であった。

一般にペクチン、カラギナン等の天然添加物はゲル化剤、増粘安定剤として食品に使用されるが、原料の性状が不安定なため、力価の安定をはかるためにこれらの糖を加えて調整し、一定品質に保つために使用されるといわれている⁵⁾。

5 添加回収実験

市販製剤の分析結果をもとに製造所より入手した原料および市販試薬を用いて、3種類の製剤について表示と同じ割合に実験室でモデル製剤を調製し、確立し

た分析方法を用いて各糖の添加回収率を求めたものを表3に示した。

表3 モデル製剤による糖類の添加回収率

モデル製剤	成分名	配合割合(%)	回収率(%)*
製剤235'	グルコース	8.5	95.4±0.7
	スクロース	13.5	95.1±0.6
製剤236'	グルコース	3.7	96.6±0.3
	スクロース	10.7	95.9±0.5
製剤245'	ラクトース	21.0	98.9±0.2
	フルクトース	6.0	96.0±0.6
	グルコース	14.0	98.5±0.3
	ラクトース	26.5	98.7±0.5

* 平均値±S.D. (n=3)

それぞれ3回繰り返し測定したところ、いずれも95%以上の回収率を示し、標準偏差は0.7以内であり、良好な結果が得られた。

まとめ

食品添加物の糖製剤について分析法を検討し、HPLCによる方法を確立した。製剤中の糖成分の抽出には水を用いる簡易な方法ができることがわかった。また、配合成分の添加物単品原料を製造所より入手し、表示と同じ配合割合に実験室でモデル製剤を調製し、確立した分析法を用いて添加回収率を求めたところ、い

ずれの糖も95%以上の良好な結果を得ることができ、この分析方法の有益性が示された。

市販糖製剤を分析した結果、表示にない糖類が検出されたもの、「食品素材（糖）」という一般的な表示のみで具体的な糖名が記載されていなかったものなど、現行の食品衛生法の添加物全面表示の観点からは問題の残るものがあり、表示に対する適正な判断が望まれる。

(平成14年7月24日受理)

文献

- 1) 岸 弘子, 川名清子, 谷 孝之: 食品添加物製剤中の有機酸の分析, 神奈川衛研報告, 28, 43-46 (1998)
- 2) 中島和男, 高橋巖, 広門雅子, 植松洋子, 松井敬子, 風間成孔: 食品添加物製剤中の天然物の分析, 東京衛研年報, 39, 147-150 (1988)
- 3) 風間成孔: 食品添加物および食品添加物製剤の分析法, FFI ジャーナル, 157, 28-41 (1993)
- 4) 山田利治, 川名清子: 食品添加物製剤の主成分分析－酸化防止剤－, 神奈川衛研報告, 31, 100-102, (2001)
- 5) 食品化学新聞社編: 天然添加物と新食品素材, 食品化学新聞社, p63-65 (1988)